



Title	高分子ナノデバイスの2光子造形と特性に関する研究
Author(s)	中西, 紗奈
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48602">https://hdl.handle.net/11094/48602</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	中西紗奈
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第22005号
学位授与年月日	平成20年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学位論文名	高分子ナノデバイスの2光子造形と特性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 河田 聰 (副査) 教授 民谷 栄一 教授 井上 康志 立教大学理学部教授 入江 正浩

### 論文内容の要旨

本論文は、3次元構造を持つ高分子ナノデバイスの2光子造形による作製と、その特性を実験的検証について述べたものである。論文は、序論、本論6章、および総括から構成されている。

第1章では、高分子ナノデバイスを造形する手法として、2光子重合による微細加工技術について述べた。光によって硬化する光硬化性樹脂と、その光重合反応のメカニズムについて述べた後、2光子重合を用いた3次元微細加工の原理について示した。この研究分野の関連研究について概説し、本研究の位置づけを述べた。

第2章では、2光子造形により高分子バネを作製し、レーザートラッピング法を用いた力歪み測定を行った。高分子バネは、2光子重合加工の加工分解能と同じ大きさを持つサブミクロン高分子ワイヤーから構成されている。加工レーザー強度の調整により高分子ワイヤー径を小さくすると、その剛性率は低くなることを観測した。

第3章では、顕微ラマン分光法を用いて、2光子重合により作製した高分子材料の重合状態を測定した。本研究で使用した光硬化性樹脂の重合性官能基に起因するラマン散乱を測定した。この結果、第2章で述べた加工レーザー強度に依存した剛性率の変化は、高分子材料中の重合状態に起因するものであることを確認した。

第4章では、高分子ナノデバイスの特性を評価する上で必要となる、高分子材料の力学特性と転移温度の関係について述べた。また、サブミクロンサイズ以下で報告されている高分子材料の転移温度におけるサイズ依存性について概説した。

第5章では、2光子造形で作製した高分子バネの転移温度を測定し、その転移温度とバネを構成する高分子ワイヤーのサイズの関係を調べた。その結果、高分子ワイヤーの平均半径を450 nmから150 nmまで減少させると、転移温度が33°Cから-7°Cまで減少することを観測した。この転移温度の変化は、高分子ワイヤー中の重合状態に対応した高分子網目構造の違いには起因していないことを実験的に検証した。

第6章では、高分子ナノワイヤー径の変化による転移温度変化を説明するために、ナノワイヤー中の不均一構造モデルを提案した。構造内の不均一性は、ナノワイヤーの現像乾燥過程における収縮率および表面粗さとして現れると考えられる。それらの測定結果から、転移温度変化は、高分子ナノワイヤー内の高分子クラスターのサイズが数十 nmから数 nmレベルに減少するためであると結論づけた。

総括では、本研究で得られた結果をまとめて考察し、本論文の結論と今後の展開について述べた。

## 論文審査の結果の要旨

2光子造形による高分子の3次元加工に関する研究は、その原理、材料の選択、現像などの観点から高分解能化・機能性付加について広く行われている。本論文は、2光子造形による3次元構造を持つ高分子ナノデバイスの作製とマイクロスケールの機械駆動、及びその特性を実験的に検証している。以下に本論文の研究成果をまとめる。

- (1) 2光子造形によりサブミクロン高分子ワイヤーから構成される高分子バネを作製し、レーザートラッピング法により、高分子バネを機械的に駆動できることを示している。また、高分子バネの力歪み測定から、サブミクロン高分子ワイヤーの剛性率を定量的に評価する手法を提案している。
- (2) (1)で提案した手法を用いて、2光子造形における加工レーザー強度と、2光子造形によって作製された構造中の材料における剛性率の関係を明らかにしている。この結果、加工に用いられているレーザー強度を光硬化の閾値付近まで弱く調整し、加工分解能を向上させると、剛性率が低下することが示されている。また、2光子造形のプロセス後に造形した構造に紫外線を照射させることにより、加工分解能が高い状態で剛性率を向上させることに成功している。
- (3) 顕微ラマン分光を用いて、2光子造形によって作製した構造物中の未反応量合性官能基中の炭素二重結合残留量を測定することで、高分子ナノデバイスを形成する高分子材料の重合状態を分光学的に評価している。強い加工レーザー強度で作製された構造ほど、未反応重合性官能基中の炭素二重結合に起因する  $1640\text{ cm}^{-1}$  をピークとするラマン散乱の強度が低く、より高い重合度および架橋密度を持つポリマーが形成されていることを示している。さらに、この実験結果が、(2)で観測された材料の加工レーザー強度と剛性率の関係と一致していると述べている。
- (4) 2光子造形により作製されたサブミクロン高分子ワイヤーの転移温度を測定し、その転移温度と高分子ワイヤーのサイズの関係を実験的に検証している。その結果、高分子ワイヤーの平均半径を  $450\text{ nm}$  から  $150\text{ nm}$  減少させると、転移温度が  $33^\circ\text{C}$  から  $-7^\circ\text{C}$  まで減少することを示している。サイズにより転移温度の変化に対して、高分子ワイヤー中にナノスケールの内部構造が存在することを主張している。

以上のように、本論文では、2光子造形によるサブミクロン高分子ワイヤーから構成される高分子バネの作製および機械特性の測定手法の開発を行い、2光子造形の加工分解能と機械的特性の関係性および、材料の閉じ込めサイズに依存した熱的特性の変化を実験的に検証したものであり、応用物理学、特にナノフォトニクスに寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。